

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 7/00

C 10 k, 1/16

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 o, 19/01

26 d, 9/21

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 155 901

Aktenzeichen: P 21 55 901.3-42

Anmeldetag: 10. November 1971

Offenlegungstag: 17. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Trocknen von Spaltgasen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Linde AG, 6200 Wiesbaden

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Kruis, August, Dipl.-Chem. Dr. phil., 8023 Pullach;
Manhard, Hans, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 8000 München;
Schliebener, Claus, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 8021 Straßlach

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

2155901

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

(H 608) -

H 71/090
Str/bd
9. November 1971

Verfahren zum Trocknen von Spaltgasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trocknen von olefinhaltigen Spaltgasen durch Waschen mit Glykolen und Regenerieren des beladenen Waschmittels durch Erhitzen sowie eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens.

Es ist bekannt, Erdgas durch selektive Absorption des Wassers mit höheren Glykolen wie Di-, Tri- oder Tetraäthylenglykol zu trocknen und aus der beladenen Absorptionsflüssigkeit das aufgenommene Wasser bei höherer Temperatur in einem Fraktionierturm wieder auszutreiben. Ist z.B. für ein Erdgas-

./.

309820/1038

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 2 -

verteilungsnetz von 60 ata Gesamtdruck ein Taupunkt von $+5^{\circ}\text{C}$ gefordert und findet die Trocknung mit Triäthylenglykol bei 30°C statt, so liegt der zulässige Restwassergehalt des regenerierten Glykols bei 0,3 Gew.-%; dieser ist mit einer Regeneriertemperatur von 190°C leicht erreichbar.

Wendet man das geschilderte Verfahren auf die Trocknung von Spaltgasen an, die zur Gewinnung von Olefinen erzeugt worden sind, so ergeben sich folgende Schwierigkeiten: Erstens werden die olefinischen Spaltgase im allgemeinen bei niedrigerem Druck getrocknet als das Erdgas. Da aber der Partialdruck des Wasserdampfes nur von der Sättigungstemperatur abhängt, steigt sein Anteil am Gesamtdruck und damit die Wasserdampfkonzentration im Gas mit sinkendem Druck; im Falle der Spaltgastrocknung ist daher die von einer gegebenen Glykolmenge zu absorbierende und aus dieser wieder auszutreibenden Wassermenge besonders groß. Ein bestimmter Taupunkt kann also nur mit erhöhtem Aufwand für die Regenerierung erreicht werden. Zweitens muß das Spaltgas, da es anschließend einer Tieftemperaturzerlegung zugeführt wird, wesentlich intensiver getrocknet werden als Erdgas, dessen Taupunkt nur auf einen für die Weiterleitung in Ferngasnetzen geeigneten Wert gesenkt zu werden braucht. Beide Faktoren bewirken, daß das Glykol bei höheren Temperaturen entwässert werden muß, als im Falle der Erdgastrocknung. Dies wiegt umso schwerer, als olefinhaltige Spaltgase im Gegensatz zu Erdgas auch

./.

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

- 3 -

Diolefine wie Butadiene, Cyclopentadien und Aromaten mit ungesättigten Seitenketten wie Styrol enthalten, welche vom Glykol aufgenommen werden und bei den hohen Entwässerungstemperaturen polymerisieren. Für diese Polymerisate hat das heiße und insbesondere das kalte Glykol nur ein begrenztes Lösungsvermögen. Die Polymeren lagern sich dann auf den Wandungen der Wärmeaustauscher, auf den Böden oder Füllkörpern der Wasch- und Regeneriereinrichtungen ab, verschlechtern den Wärmeaustausch und bringen schließlich den Glykolumlauf zum Erliegen. Die betroffenen Anlageteile müssen also doppelt ausgeführt und von Zeit zu Zeit entweder auf mechanischem Weg oder durch Einwirkenlassen von Lösungsmitteln gereinigt werden. Die aromatischen Lösungsmittel sind hierfür gut, die aliphatischen ausreichend geeignet. Bei diesem Verfahren fallen jedoch beträchtliche Mengen an verunreinigtem Lösungsmittel an. Wegen der geschilderten Schwierigkeiten führen sich Glykolwäschen zum Trocknen von olefinischen Spaltgasen nur zögernd ein.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, das Glykol durch Extraktion zu reinigen, wozu Lösungsmittel mit genügender Mischungslücke gegenüber dem Glykol und einem ausreichenden Verteilungskoeffizienten für das Polymerisat notwendig sind. Keines der billigen Extraktionsmittel erfüllt diese Forderungen in zufriedenstellender Weise. Naphtha ist wegen seiner ausreichenden Mischungslücke geeignet; der Verteilungskoeffizient,

nämlich das Verhältnis der Konzentration der Polymerisate in Naphtha zur Konzentration der Polymerisate im Glykol, ist aber niedrig. Wegen seiner Verschmutzung kann das Naphtha im Anschluß an die Extraktion nicht mehr unmittelbar als Rohstoff für die Spaltung eingesetzt werden. Außerdem führt die Löslichkeit des Glykols im Extraktionsmittel zu Glykolverlusten, wenn nicht durch zusätzliche Maßnahmen das Glykol zurückgewonnen wird.

Auch der Weg, die Polymerisation der Diolefine durch Anwendung niedriger Entwässerungstemperaturen zu vermeiden, ist mit Schwierigkeiten verbunden, denn in diesem Fall werden entweder große Mengen trockenen Strippgases von ca. 1,3 ata benötigt, die meist von in der Anlage gewonnenen Fraktionen abgezweigt werden müssen und die durch die Drucksenkung und Verunreinigung beim Strippen eine Wertminderung erleiden oder die Entwässerung muß unter Vakuum durchgeführt werden; dies hat gerade bei dem hohen geforderten Entwässerungsgrad einen erheblichen apparativen Aufwand und einen erhöhten Energiebedarf zur Folge.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Trocknen von Spaltgasen mit höheren Glykolen zu schaffen, das es auf einfache Weise unter Vermeidung der vorstehend geschilderten Schwierigkeiten ermöglicht, das Glykol bei hohen Temperaturen zu entwässern, ohne daß der Betrieb durch Ablagerung von Polymerisaten beeinträchtigt wird.

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 5 -

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das mit Wasser und Kohlenwasserstoffen beladene Waschmittel, ehe es auf die zur praktisch vollständigen Entwässerung nötige hohe Temperatur erhitzt wird, bei Temperaturen zwischen 120 und 180 °C mit einem inerten gasförmigen Medium gestrippt wird.

Als Waschmittel sind diejenigen Glykole am besten geeignet, die bei den erforderlichen hohen Regeneriertemperaturen thermisch stabil und schwer flüchtig sind, neben den eingangs genannten Äthylenglykolen also auch die Propylenglykole.

Die der Erfindung zugrundeliegenden eingehenden Untersuchungen der Polymerisate aus einer großtechnischen Spaltgas-Glykol-Trocknung und Vergleiche mit Produkten, die im Laboratorium durch langdauerndes Erhitzen von Cyclopentadienlösungen in Triäthylenglykol erzeugt worden sind, haben gezeigt, daß die Polymerisate in technischen Anlagen im wesentlichen aus Polycyclopentadien bestehen. Ferner hat sich bei diesen Versuchen herausgestellt, daß die Polymerbildung des Cyclopentadiens in seinen Lösungen in Glykolen im Gegensatz zu der in Kompressoren und in Aufkochen häufig auftretenden Polymerisation von höher ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Diolefinen, überraschenderweise erst bei Temperaturen oberhalb 170 °C mit ins Gewicht fallender Geschwindigkeit einsetzt. Aufgrund dieses Erkenntnis ist es möglich geworden, ein Verfahren zu schaffen, bei dem das Austreiben der polymerisationsfähigen Kohlenwasser-

stoffe in einem optimalen Temperaturbereich stattfindet, d.h. bei Temperaturen, die einerseits so tief liegen, daß noch keine Polymerisation zu befürchten ist, die aber andererseits hoch genug sind, um die Löslichkeit dieser Kohlenwasserstoffe in der Flüssigkeit stark herabzusetzen und damit die benötigte Strippgasmenge auf verhältnismäßig niedrigen Werten zu halten. Bevorzugt wird das beladene Waschmittel bei Temperaturen zwischen 145 und 165 °C gestrippt.

Zweckmäßigerweise liegt der Gesamtdruck, bei dem das Glykol erfindungsgemäß gestrippt wird, zwischen 1 und 2 ata, insbesondere zwischen 1 und 1,4 ata.

Als inerte Strippgase kommen insbesondere Wasserstoff-, Methan- oder C_{1-2} -Fraktionen in Frage, die in der nachgeschalteten Tieftemperaturzerlegungsanlage gewonnen worden sind. Auch CO-Fraktionen, wie sie in Anlagen zur Verarbeitung von Acetylen spaltgas anfallen, können Verwendung finden, ebenso sauerstofffreie Inertgase aus fremden Quellen, z.B. Stickstoff. Dasjenige Strippmedium, das nach den der Erfindung zugrundeliegenden Untersuchungen besonders gut geeignet ist, die Entwässerung des feuchten Glykols zu unterstützen, ist jedoch überraschenderweise Wasserdampf.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dementsprechend als inertes Strippmedium über-

hitzter Wasserdampf verwendet. Diese Verfahrensweise bietet zunächst den Vorteil, daß das Glykol nicht zusätzlich mit Fremdstoffen verunreinigt wird und daß auch keine in der Anlage gewonnene Fraktion durch Verschmutzung und durch die notwendige Entspannung entwertet wird. Hinzu kommt, daß der Wasserdampf wegen seines hohen Teildruckes in den folgenden Regeneriervorrichtungen bereits bei höheren Temperaturen zu kondensieren beginnt als bei Verwendung eines anderen Strippmediums. Somit läßt sich der vom Strippdampf mitgenommene Glykoldampf mit dem wäßrigen Rücklaufkondensat bei höherer Temperatur auswaschen. Der für die Glykolrückgewinnung notwendige Kühlmittelbedarf wird dadurch herabgesetzt und es werden auch weniger Kohlenwasserstoffe im Rücklaufkondensat gelöst. Wegen der höheren Kondensationstemperaturen des Wasserdampfes wird außerdem eine Kondensation der im Strippdampf enthaltenen schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe vermieden.

Die Temperatur des überhitzten Wasserdampfes kann etwas niedriger sein, als die des Glykols; er wird dann durch das Glykol auf die zum Austreiben des Cyclopentadiens erforderliche Temperatur erwärmt. Vorzugsweise wird der Dampf in das zu strippende Glykol jedoch mit einer Temperatur eingeführt, die über der des Glykols liegt. Auf diese Weise wird nicht nur eine zusätzliche Beladung des Glykols mit Wasser vermieden, sondern es wird sogar eine Vortrocknung des Glykols erreicht.

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 8 -

Die nach der erfindungsgemäß vorgesehenen Strippstufe im Glykol zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe sind vorwiegend Aromaten, in erster Linie Benzol, Toluol und Xylole. Sie werden bei der anschließenden Feintrocknung ausgetrieben.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß der Strippdampf nach dem Wärmeaustausch mit dem regenerierten Glykol in die das beladene Glykol führende Leitung eingeblasen wird. Der einströmende Dampf vermischt sich mit dem beladenen Glykol und bewirkt, daß die Kohlenwasserstoffe aus diesem bereits in dem zur Regeneriersäule führenden Leitungssystem ausgetrieben werden, so daß keine besondere Strippsäule erforderlich ist.

Um das Glykol praktisch vollständig zu entwässern, d.h. den im Falle der Spaltgastrocknung geforderten niedrigen Restgehalt von höchstens 0,05 Gew.-% Wasser im Glykol zu erreichen, wird das erfindungsgemäß vorgereinigte Glykol anschließend weiter auf etwa 200 - 210 °C angewärmt und bei dieser Temperatur vollständig regeneriert. Dieser Verfahrensschritt wird in weiterer Ausbildung des Erfindungsgedankens durch Strippen mit einem wasserfreien Inertgas unterstützt.

Es ist ferner vorteilhaft, das beim Strippen zwischen 120 und 180 °C und das bei der anschließenden praktisch vollständigen Entwässerung anfallende Gemisch aus Strippgas, Wasserdampf und Glykol- und Kohlenwasserstoffdämpfen, die so-

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 9 -

nannte Brücke, einer gemeinsamen Fraktionierung zum Abtrennen des Glykols zu unterwerfen. Das hierbei gewonnene flüssige, aus Glykol, Wasser und Kohlenwasserstoffen bestehende Produkt wird zweckmäßigerweise mit dem beladenen Glykol vereinigt, ehe dieses bei 120 bis 180 °C gestrippt wird. Diese Verfahrensweise ist besonders dann von Vorteil, wenn Wasserdampf als Strippgas verwendet wird, weil, wie bereits erwähnt, der Wasserdampf wegen seines erhöhten Partialdrucks dann bereits bei höheren Temperaturen kondensiert.

Als Rücklaufflüssigkeit für die Fraktionierung kann Frischwasser verwendet werden; andere Möglichkeiten bestehen darin, eine der gewünschten Flüssigkeitsmenge entsprechende Dampfmenge zu kondensieren oder die Hauptmenge der Dämpfe zu kondensieren und einen Teil des Kondensats als Rücklauf abzu-
zweigen.

Die Trocknung des olefinischen Spaltgases findet an einer Stelle des Gesamtverfahrens statt, an der das Gas die mit wäßrigen alkalischen Lösungen arbeitenden Waschstufen zur Entfernung von sauren Bestandteilen bereits durchlaufen hat, aber noch ehe es der Tiefkühlung zugeführt wird. Am günstigsten wird die Trocknung entweder bei einer mittleren Druckstufe der Spaltgaskompression, z.B. bei 6 oder 13 ata, im Anschluß an die ebenfalls bei diesem Druck betriebene Alkaliwäsche durchgeführt, oder sie wird nach der vorletzten oder letzten Druckstufe bei etwa 20 bis 30 ata unmittelbar vor dem Eintritt in die Vorkühlung in den Verfahrensablauf eingefügt.

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 10 -

Eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens gemäß der Erfindung ist gekennzeichnet durch eine Waschkäule, eine Strippskäule und eine Regenerierskäule mit einem Grobentwässerungsabschnitt und einem Feinentwässerungsabschnitt, wobei der Sumpf der Waschkäule über einen durch regeneriertes Glykol beheizten Wärmeaustauscher und ein Entspannungsventil mit dem Kopf der Strippskäule und der Sumpf der Strippskäule über einen dampf-beheizten Wärmeaustauscher mit dem Kopf der Regenerierskäule verbunden ist, wobei in den Sumpf der Strippskäule eine Strippdampfleitung und in den Sumpf der Regenerierskäule eine Strippgasleitung eingeführt ist, wobei der Sumpf der Regenerierskäule über eine Pumpe, den durch beladenes Glykol gekühlten Wärmeaustauscher und einen weiteren Kühler mit dem Kopf der Waschkäule verbunden ist und wobei der Kopf der Strippskäule und der Kopf der Regenerierskäule an eine mit Wasser beschickte Glykolrückwaschkäule angeschlossen sind, deren Sumpf mit der Leitung für beladenes Glykol unmittelbar vor deren Eintritt in die Strippskäule verbunden ist.

Eine weitere Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens gemäß der Erfindung ist gekennzeichnet durch eine Waschkäule und eine mit einem Glykolrückwaschabschnitt, einem Grobentwässerungsabschnitt und einem Feinentwässerungsabschnitt ausgerüstete Regenerierskäule, wobei der Sumpf der Waschkäule über ein Entspannungsventil, einen von regeneriertem Glykol beheizten

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 11 -

Wärmeaustauscher und einen dampfbeheizten Wärmeaustauscher oberhalb des Grobentwässerungsabschnitts mit der Regeneriersäule verbunden ist, wobei in den Kopf der Regeneriersäule eine Frischwasserleitung und in den Sumpf der Regeneriersäule eine Strippgasleitung mündet, wobei der Sumpf der Regeneriersäule über eine Pumpe, den von beladenem Glykol gekühlten Wärmeaustauscher und einen weiteren Kühler mit dem Kopf der Waschsäule verbunden ist und wobei in die das beladene Glykol führende Leitung vor dem dampfbeheizten Wärmeaustauscher eine Strippdampfleitung eingeführt ist.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele und der zugehörigen schematischen Darstellungen näher erläutert.

Beispiel 1

100 000 Nm³/h Äthylenspalitgas werden bei 7 ata und 30 °C mit 12 t/h Triäthylenglykol in einer mit 20 Glockenböden ausgerüsteten Waschsäule 1 gewaschen. Das mit 6 Gew.-% Kohlenwasserstoffen und 3,5 Gew.-% Wasser beladene Glykol wird aus dem Sumpf der Waschsäule 1 abgezogen, im Wärmeaustauscher 2 gegen regeneriertes Glykol aus dem Wärmeaustauscher 3 auf 170 °C angewärmt und über Ventil 4 in die als Füllkörpersäule ausgebildete Strippsäule 5 entspannt, die so hoch aufgestellt ist, daß ihr Sumpf über dem Niveau des Glykoleintritts 6 in den Dampfanwärmer 7 und des Glykoleintritts 8 in die Regeneriersäule 9

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 12 -

liegt. In der Strippsäule 5 herrscht ein Druck von 1,5 ata. Das Strippgas, 700 Nm³/h Methanfraktion aus der nicht dargestellten Äthylenanlage, wird, nachdem es im Wärmeaustauscher 3 auf 170 °C aufgeheizt worden ist, durch Leitung 10 in die Säule 5 eingeführt. Dort wird der Cyclopentadiengehalt des Glykols von 0,4 Gew.-% vor der Strippsäule auf 0,004 Gew.-% nach der Strippsäule herabgesetzt, der Wassergehalt von 3,5 auf 2,1 Gew.-%. Das Glykol erleidet dabei eine Abkühlung von 10 °C.

Aus dem Sumpf der Strippsäule 5 fließt das Glykol durch das Gefälle in den Dampfanwärmer 7, wird dort auf 180 °C angewärmt und gelangt dann bei 8 in die Regeneriersäule 9. Diese Säule hat drei Abschnitte: den Glykolrückwaschabschnitt 11, der mit Glockenböden ausgerüstet ist, den Grobentwässerungsabschnitt 12, der als Füllkörperschicht ausgeführt ist und die Feinentwässerungsschicht 13, ebenfalls eine Füllkörperschicht. Beim Eintritt in die Regeneriersäule 9 trennen sich die bei der erneuten Anwärmung freigesetzten Dämpfe vom flüssigen Glykol. Sie vereinigen sich mit der aus dem Grobentwässerungsabschnitt 12 aufsteigenden, aus dem Strippgas und den ausgetriebenen Wasser- und Kohlenwasserstoffdämpfen bestehenden Brüde und werden zusammen mit dieser im Glykolrückwaschabschnitt 11 mit dem bei 14 aufgegebenen Wasser (ca. 50 kg/h) gewaschen, welches das mitgeführte Glykol aufnimmt. Die Brüde wird am Kondensator 15

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 13 -

auf $+40^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das bei 16 ausgeschiedene Wasser wird mit den Kompressorkondensaten der Spaltgaskompression vereinigt. Das nasse Strippgas mit den bei der genannten Temperatur nicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffen wird im Rauchgasnacherhitzer 17 der Äthylenanlage verbrannt.

Im Grobentwässerungsabschnitt 12 wird das Glykol durch die aus Abschnitt 13 aufsteigende Brüde vom Wasser bis auf einen Restgehalt von 0,4 Gew.-% und von den Kohlenwasserstoffen praktisch vollständig befreit. Durch die Verdampfungsenthalpie des Wasserdampfes kühlt sich das Glykol auf 160°C ab. Es wird außerhalb der Säule im Dampfanwärmer 18 auf 200°C erwärmt und in den Feinentwässerungsabschnitt 13 geführt. Hier strömt dem Glykol das gleiche Strippgas entgegen, das auch in der Säule 5 verwendet wird, nämlich ein Teil der Methanfraktion aus der Äthylenanlage. Die erforderliche Strippgasmenge liegt hier bei $1200 \text{ Nm}^3/\text{h}$; die nötige Temperatur von 180°C nimmt das Strippgas im Kontakt mit der untersten Füllkörperschicht an. Das Glykol wird auf diese Weise auf einen Restgehalt von 0,05 Gew.-% gebracht und durch die Verdampfungsenthalpie des ausgetriebenen Wassers und den Wärmeaustausch mit dem Strippgas auf 180°C gekühlt. Mit dieser Temperatur wird es von der Pumpe 19 angesaugt, in den Wärmeaustauschern 3 und 2 im Gegenstrom zu beladenem Glykol geführt, im Wassernachkühler 20 auf die Absorptionstemperatur gekühlt und dann wieder auf die Waschsäule 1 aufgegeben.

LINDE AKTIENGESellschaft

- 14 -

Das aus der Säule 5 über Kopf entweichende Gemisch aus Strippgas, Wasserdampf, Glykol und Kohlenwasserstoffen wird am Kondensator 21 bis auf 80 °C, d.h. so weit gekühlt, daß zwar das Glykol und ein Teil des Wassers, nicht aber die C₅+Kohlenwasserstoffe kondensieren. Das den Kondensator 21 verlassende, weitgehend glykolfreie Gasgemisch wird dem Rauchgasnacherhitzer 17 der Äthylenanlage zur Verbrennung zugeführt. Das im Kondensator 21 als Flüssigkeit abgeschiedene Triäthylenglykol-Wasser-Gemisch wird mit Pumpe 22 in das beladene Glykol aus Säule 1 zurückgeführt, um die Glykolverluste klein zu halten.

Beispiel 2

100 000 Nm³/h Äthylenspalitgas werden bei 7 ata und 30 °C mit 12 t/h Triäthylenglykol in einer mit 20 Glockenböden ausgerüsteten Säule 201 gewaschen. Das mit 6 Gew.-% Kohlenwasserstoffen und 3,5 Gew.-% Wasser beladene Glykol wird im Wärmeaustauscher 202 auf 160 °C erwärmt und über Ventil 203 in die Strippsäule 204 entspannt. Hier wird es bei 1,5 ata mit 560 kg/h überhitztem Dampf gestrippt, der über Leitung 205 mit 9 ata zugeführt, im Ventil 206 entspannt und im Überhitzer 207 durch einen Teilstrom 208 des nicht entspannten Dampfes nacherhitzt worden ist; durch das Nacherhitzen wird die beim Entspannen auftretende Abkühlung teilweise ausgeglichen.

In der Säule 204 werden die Kohlenwasserstoffe aus dem Glykol bis auf ca. 0,7 Gew.-% Benzol, 0,9 Gew.-% Toluol

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 15 -

und 0,1 Gew.-% Xylol und Äthylbenzol ausgetrieben. Da die Temperatur des Stripddampfes bei ca. 170°C liegt und sein Partialdruck nur etwa 1,1 ata beträgt, wird auch der Wassergehalt des Glykols bereits in der Strippsküle von vorher ca. 3,5 Gew.-% auf ca. 1,9 Gew.-% herabgesetzt. Das in einer Menge von ca. $900 \text{ Nm}^3/\text{h}$ aus der Strippsküle 204 über Kopf austretende Gemisch aus Wasser- und Kohlenwasserstoffdampf führt auch ca. 75 kg/h Triäthylenglykol mit sich.

Das den Sumpf der Strippsküle 204 verlassende Glykol wird mit der Pumpe 209 durch den Dampfanwärmer 210 gedrückt und dabei auf 180°C erwärmt. Mit dieser Temperatur tritt es bei 211 in die aus zwei Abschnitten bestehende Regeneriersküle 212 ein. Dabei trennt sich zunächst der im Erhitzer 7 entstandene Wasserdampf vom flüssigen Glykol. Im Grobentwässerungsabschnitt 213 werden dann im Gegenstrom zu der aus dem Feinentwässerungsabschnitt 214 aufsteigenden Brüde unter gleichzeitiger Abkühlung von 180 auf 160°C weitere Wassermengen bis auf einen Restgehalt von 0,4 Gew.-% H_2O und die restlichen Kohlenwasserstoffe praktisch vollständig ausgetrieben. Das teilweise regenerierte Glykol wird nun im Dampferhitzer 215 auf 200 bis 215°C angewärmt und auf den Feinentwässerungsabschnitt 214 aufgegeben. Hier wird der Wassergehalt bis auf einen Wert von 0,05 Gew.-% H_2O gesenkt. Als Strippgas wird dabei sogenanntes Rückführgas verwendet, ein bei der Spaltgaszerlegung gewonnenes unreines,

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 16 -

aber noch wertvolle Bestandteile enthaltendes Gasgemisch, das nicht verlorengelassen, sondern ins Rohgas zurückgeführt werden soll. Dieses Strippgas, z.B. eine Äthylen-Methan-Fraktion, wird in einer Menge von $800 \text{ Nm}^3/\text{h}$ durch Leitung 216 in die Säule 212 eingeblasen und in der unteren Füllkörperschicht des Feinentwässerungsabschnittes 214 erwärmt. Das Glykol kühlt sich dabei auf ca. 185°C ab, wird dann mit Hilfe der Pumpe 217 aus dem Sumpf der Regeneriersäule 212 abgezogen, durch den Wärmeaustauscher 202 und den Wasserkühler 218 gefördert und mit Rohgastemperatur wieder auf die Waschsäule aufgegeben.

Die Brüden aus der Strippssäule 204 und der Regeneriersäule 212 werden zusammen über Leitung 219 in die mit 6 Glockenböden ausgerüstete Glykolrückwaschsäule 220 eingeführt. Bei 221 werden ca. 80 kg/h Wasser aufgegeben, eine Rücklaufmenge, die gerade ausreicht, um das Glykol praktisch vollständig aus den Brüden zu absorbieren. Mit Pumpe 222 oder bei hochgestellter Säule 220 auch durch Gefälle wird die Triäthylenglykolfraktion aus dem Sumpf der Säule 220 bei 223 in das entspannte, noch nicht gestrippte Glykol zurückgeführt. Die die Säule 220 über Kopf verlassenden Brüden mit ihrem Anteil an Rückführgas werden unter Einsparung besonderer Kondensatoren dem noch unverdichteten Spaltgas beigemischt und zwar an einer Stelle, an der dieses noch nicht auf die Ansaugtemperatur der Spaltgaskompressoren abgekühlt ist, also z.B. in den Direktwasserkühler des Spaltgases oder die entsprechenden Luftkühler.

LINDE AKTIENGESellschaft

- 17 -

Beispiel 3

100 000 Nm³/h Äthylenspalitgas werden bei 12 ata und 30 °C mit 8 t/h Triäthylenglykol in einer mit 20 Glockenböden ausgerüsteten Sküle 301 gewaschen. Das beladene Glykol wird im Ventil 302 entspannt und im Wärmeaustauscher 303 gegen regeneriertes Glykol auf 160 °C angewärmt. Bei 304 wird über Leitung 305 und Ventil 306 entspannter Mitteldruckdampf in einer Menge von etwa 400 kg/h zugesetzt, wobei wegen der vorausgegangenen Erwärmung auf 160 °C praktisch kein Wasserdampf in das Glykol kondensiert. Es entsteht eine Zweiphasenströmung aus Wasserdampf und Glykol, die nun im Dampferhitzer 307 auf eine Temperatur von 180 °C gebracht wird. Dabei findet ein intensives Strippen der flüssigen durch die gasförmige Phase statt, bei dem die Kohlenwasserstoffe aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden. Das Gemisch aus Wasserdampf, Kohlenwasserstoffdampf und Glykol gelangt nun bei 308 in die aus drei Abschnitten bestehende Glykolregeneriersküle 309. Dort trifft es auf die aus dem Grobentwässerungsabschnitt 310 aufsteigende Brüde, deren Wasserdampfpartialdruck durch die bei 304 eingespeiste Dampfmenge beträchtlich erhöht wird. Das über die Füllkörperschüttung des Grobentwässerungsabschnitts 310 laufende Glykol wird im Gegenstrom mit der Brüde aus dem Feinentwässerungsabschnitt 311 auf einen Wassergehalt von ca. 0,6 Gew.-% gebracht und dabei auf 160 °C abgekühlt, dann im Dampferhitzer 312

LINDE AKTIENGESellschaft

- 18 -

auf 200 bis 210 °C nacherhitzt und im Feinentwässerungsabschnitt 311, dem durch Leitung 313 etwa 500 Nm³/h im Dampferhitzer 314 vorgewärmtes Strippgas zugeführt wird, bis auf 0,1 Gew.-% H₂O getrocknet. Als Strippgas dient Rückführgas, eine zur Kältegewinnung verdampfte Äthylen-Methan-Fraktion aus der Spaltgaszerlegungsanlage. Anschließend fördert die Pumpe 315 das regenerierte Glykol durch den Wärmeaustauscher 303 und den Wasserkühler 316 wieder in die Waschküle 301 zurück.

Die vereinigte Brüde, nämlich das Strippgas, der in den Abschnitten 310 und 311 ausgetriebene Wasserdampf und der Wasserdampfanteil aus dem Wärmeaustauscher 303 und dem Dampferhitzer 307 werden im Glykolrückwaschabschnitt 317 der Regenerierskule 309 durch das bei 318 zulaufende Frischwasser vom Glykol befreit. Das den Kopf der Regenerierskule 309 verlassende Gas-Dampf-Gemisch wird in die der Spaltgaskompression vorausgehende Kühlstufe 319, in der die Temperatur des Spaltgases von 120 °C auf ca. 40 °C gesenkt wird, zurückgeführt.

8 Patentansprüche

3 Blatt Zeichnungen

2155901

LINDE AKTIENGESELLSCH. FT

(H 608)

- 19 -

H 71/090

Str/bd

9. November 1971

Patentansprüche

1. Verfahren zum Trocknen von olefinhaltigen Spaltgasen durch Waschen mit Glykolen und Regenerieren des beladenen Waschmittels durch Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Wasser und Kohlenwasserstoffen beladene Waschmittel, ehe es auf die zur praktisch vollständigen Entwässerung nötige hohe Temperatur erhitzt wird, bei Temperaturen zwischen 120 und 180 °C mit einem inerten gasförmigen Medium gestrippt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Waschmittel bei Temperaturen zwischen 145 und 165 °C gestrippt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Strippmedium überhitzter Wasserdampf verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Strippdampf nach dem Wärmeaustausch mit dem regenerierten Glykol in die das beladene Glykol führende Leitung eingeblasen wird (Figur 3).

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 20 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die anschließend unter weiterer Erwärmung stattfindende praktisch vollständige Entwässerung durch Strippen mit einem wasserfreien Inertgas unterstützt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das beim Strippen zwischen 120 und 180 °C und das bei der anschließenden praktisch vollständigen Entwässerung anfallende Dampfgemisch einer gemeinsamen Fraktionierung zur Wiedergewinnung des Glykols unterworfen werden.
7. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 5 oder 6, gekennzeichnet durch eine Waschkü-
le (201), eine Strippskü-
le (204) und eine Regenerierskü-
le (212) mit einem Grobentwässerungsabschnitt (213) und einem Feinentwässerungsabschnitt (214), wobei der Sumpf der Waschkü-
le (201) über einen durch regeneriertes Glykol beheizten Wärmeaustauscher (202) und ein Entspannungsventil (203) mit dem Kopf der Strippskü-
le (204) und der Sumpf der Strippskü-
le (204) über einen dampfbeheizten Wärmeaustauscher (210) mit dem Kopf der Regenerierskü-
le (212) verbunden ist, wobei in den Sumpf der Strippskü-
le (204) eine Strippdampf-
leitung und in den Sumpf der Regenerierskü-
le (212) eine Strippgasleitung (216) eingeführt ist, wobei der Sumpf der

LINDE AKTIENGESellschaft

- 21 -

Regeneriersäule (212) über eine Pumpe (217), den durch beladenes Glykol gekühlten Wärmeaustauscher (202) und einen weiteren Kühler (218) mit dem Kopf der Waschsäule (201) verbunden ist und wobei der Kopf der Strippssäule (204) und der Kopf der Regeneriersäule (212) an eine mit Wasser beschickte Glykolrückwaschsäule (220) angeschlossen sind, deren Sumpf mit der Leitung für beladenes Glykol unmittelbar vor deren Eintritt in die Strippssäule (204) verbunden ist.

8. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine Waschsäule (301) und eine mit einem Glykolrückwaschabschnitt (317), einem Grobentwässerungsabschnitt (310) und einem Feinentwässerungsabschnitt (311) ausgerüstete Regeneriersäule (309), wobei der Sumpf der Waschsäule (301) über ein Entspannungsventil (302), einen von regeneriertem Glykol beheizten Wärmeaustauscher (303) und einem dampfbeheizten Wärmeaustauscher (307) oberhalb des Grobentwässerungsabschnitts (310) mit der Regeneriersäule (309) verbunden ist, wobei in den Kopf der Regeneriersäule (309) eine Frischwasserleitung und in den Sumpf der Regeneriersäule (309) eine Strippgasleitung (313) mündet, wobei der Sumpf der Regeneriersäule (309) über eine Pumpe (315), den von beladenem Glykol gekühlten Wärmeaustauscher (303) und einen weiteren Kühler (316) mit dem Kopf der Wasch-

2155901

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

- 22 -

säule (301) verbunden ist und wobei in die das beladene Glykol führende Leitung vor (304) dem dampfbeheizten Wärmeaustauscher (307) eine Strippdampfleitung eingeführt ist.

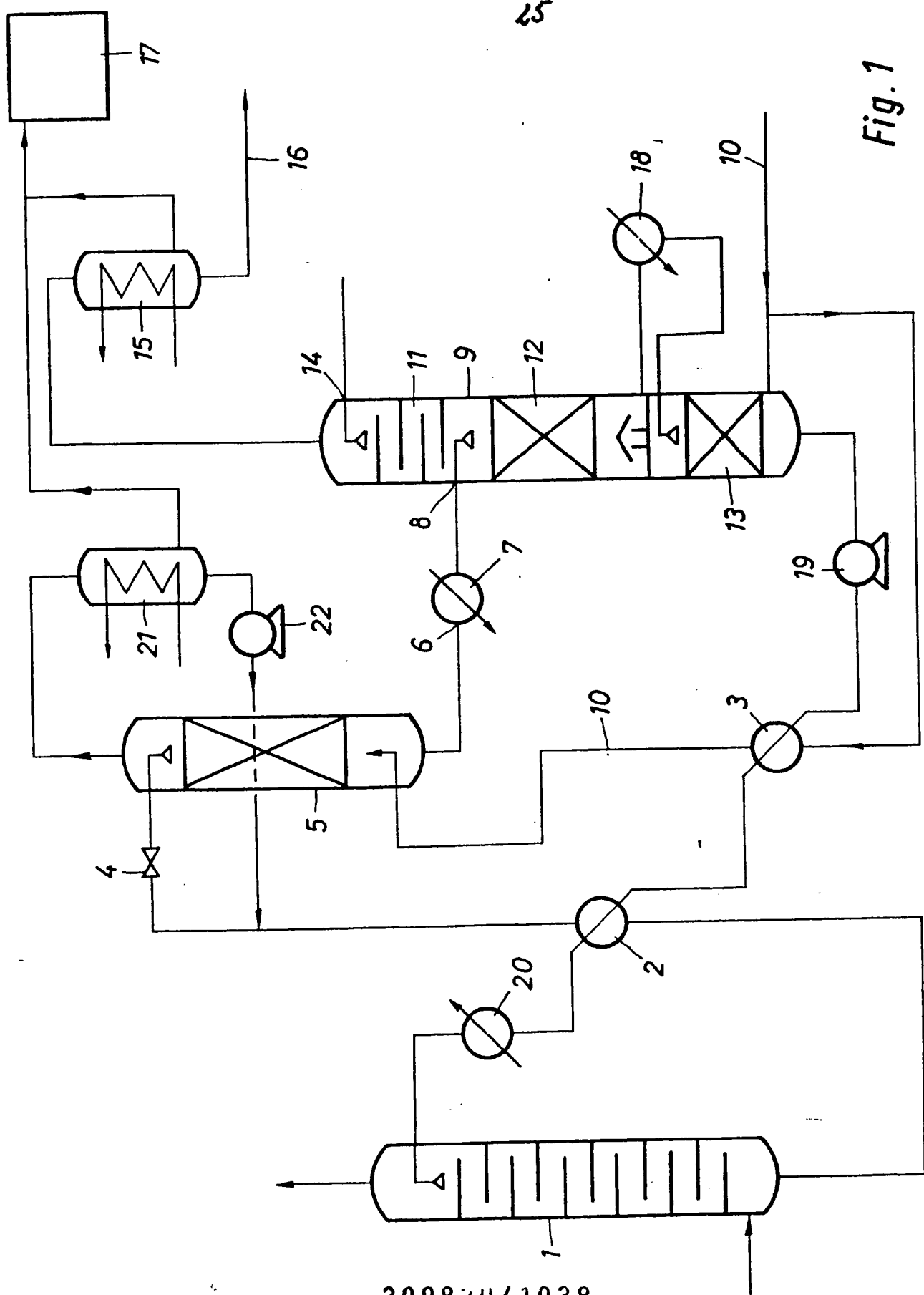


Fig. 1

25

309820/1038

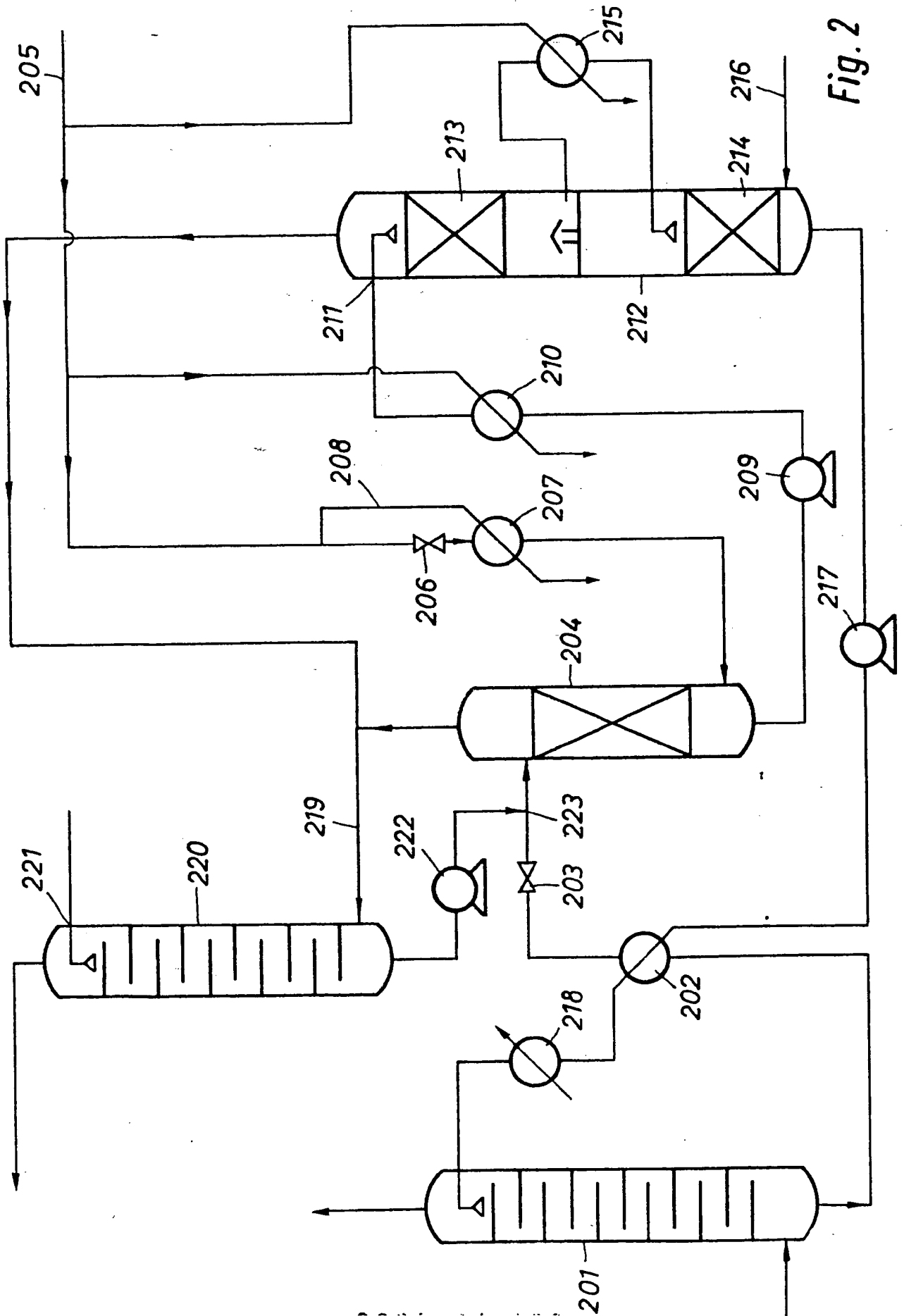


Fig. 2

Fig.3

